(11) EP 0 412 425 B1

(12)

EUROPÄISCHE PATENTSCHRIFT

- (45) Veröffentlichungstag und Bekanntmachung des Hinweises auf die Patenterfeilung 13.11.1996 Patentblatt 1996/46
- (51) Int CI.⁶ **C08G 59/40**, C08G 59/42. H01B 3/40, C08G 59/30, C08G 59/32

- (21) Anmeldenummer: 90114781.9
- (22) Anmeldetag: 01.08.1990

(54) Flammwidrige Giessharzformstoffe

Flame retardant casting resins as moulding compounds Résines de coulée ignifugées comme matière à mouler

- (84) Benannte Vertragsstaaten: AT BE CH DE FR GB IT LI NL
- (30) Priorität: 11.08.1989 DE 3926668
- (43) Veröffentlichungstag der Anmeldung 13.02.1991 Patentblatt 1991/07
- (73) Patentinnaber: SIEMENS
 AKTIENGESELLSCHAFT
 80333 München (DE)

- (72) Erfinder
 - Wipfelder, Ernst, Dr.
 D-8000 München 80 (DE)
 - Plundrich, Winfried
 D-8034 Germering (DE)
- (56) Entgegenhaltungen:

EP-A- 0 039 018 DE-A- 2 538 675 US-A- 3 419 642 EP-A- 0 291 454 US-A- 3 236 863 US-A- 4 048 141

Anmerkung: Innernalb von neun Monaten nach der Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents kann jedermann beim Europaischen Patentamt gegen das erteilte europaische Patent Einsprüch einlegen. Der Einsprüch ist schriftlich einzureichen und zu begründen. Er gilt erst als eingelegt, wenn die Einsprüchsgebühr entrichtet worden ist. (Art. 99(1) Europaisches Patentübereinkommen)

Beschreibung

5

10

15

20

35

Die Erfindung betrifft ein Gießharz sowie dessen Verwendung für flammwidrige Umhüllungen von elektrischen und elektronischen Baueiementen.

Zur Umnüllung, Einbettung und Abdeckung von aktiven und passiven Bauelementen werden zum Beispiel Gießharze eingesetzt. Zum Schutz der abgedeckten Bauelemente sollen die Gießharze bzw. die genarteten Gießharzformstoffe möglichst wenig korrosionslördernde innaltsstoffe aufweisen, insbesondere keine ionischen Verunreinigungen. Außerdem sollen sie flammwidrige Eigenschaften aufweisen, um die beim Betrieb elektrischer und eiektronischer Geräte immer gegebene Getahr des Entflammens zu verringern. Doch geräde der Flammschutz ist bei Gießharzformstoffen nicht betriedigend gelost.

Bekannte Gießharze enthalten zu diesem Zweck zum Beispiel anorganische Zusatze. Verwendung finden dabei vor allem Aluminiumhydroxid. Magnesiumhydroxid. Phosphate. Borate oder auch roter Phosphor. Diese Zusätze haben nachteilige Einflüsse auf die Harzverarbeitung und die thermisch mechanischen Formstoffeigenschaften, insbesondere erhöhen sie die Viskosität und die Sedimentation.

Andere Gießharzformstoffe enthalten organische Zusätze mit flammenwidriger Wirkung. Nachteil dieser zum Beispiel phosphororganischen Verbindungen ist deren Migrationsfähigkeit im geharteten Gießharzformstoff da sie nur auf physikalische Art und Weise in der Harzmatrix eingebettet sind. Dies führt beim Betrieb der damit abgedeckten Bauelemente zu einer stetigen Änderung der Eigenschaften der Gießharzformstoffe, welche den Betrieb des Bauelements negativ beeinflussen konnen.

Einen guten Flammschutz bieten nalogenierte, insbesondere bromierte Harzkomponenten, denen haufig Antimontrioxid als synergistisch wirkende weitere Komponente zugefügt ist. Doch gerade im Brandfall werden aus diesen Flammschutzmittels giftige und umweltbellästende Stoffe freigesetzt. Auch ist man bemüht, die Verwendung von Antimontrioxid einzuschränken, seit dessen karzinogene Wirkung erwiesen ist.

Verschiedentlich wurde bereits vorgeschlagen, organische Phosphorverbindungen in Epoxidharze einzubauen, um deren Flammfestigkeit zu erhöhen. Einkomponentice phosphorhaltige Harzsysteme sind beispielsweise aus DE-A-25 38 675 und US-A-3 419 642 bekannt

Aus der US-3 236 863 ist bekannt, ein mit einer Dicarbonsäure substituiertes Phosphorsäurederivat zusammen mit Anhydriden als Härterkomponente für Epoxidharze einzusetzen

Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist es nun, phosphorhaitige Gießharzsysteme anzugeben, die korrosionsarm, Halogen- und Antimontrioxidfrei sind und die zur Umhüllung von eiektrischen und elektronischen Baueiementen geeignet sind.

Außerdem sollen sie gute Verarbeitungseigenschaften besitzen, insbesondere niedrige Viskosität und ausreichende Gebrauchsdauer. Ebenso sind gute mechanische, thermische, elektrische und chemische Eigenschaften gefordert.

Diese Aufgabe wird erfindungsgemaß gelöst durch ein Gießharz mit den Merkmalen von Anspruch

Weitere Ausgestaltungen der Erfindung sind den Unteransprüchen zu entnehmen

Bei der Erfindung handelt es sich um ein Gießharz, dessen flammwidrige Eigenschaften von einer reaktiven Komponente abgeleitet sind. Das heißt, die eigentlich für der Flammschutz wirksame Phosphorverbindung ist Bestandteil der Harterkomponente. Sie wird beim Aushärten in die Harzmatrix chemisch eingebunden. Diese Einbindung der Phosphorverbindung, chemisch charakterisiert is saurer Ester erfolgt problemios, so daß dadurch keine Verschlechterung der übrigen Eigenschaften des festen Gießharzformstoffes beiwkrt wird. Intolge der chemischen Einbindung des sauren Esters in das Polymernetzwerk tritt auch bei späterer Tamberaturbeilastung des festen Gießharzformstoffes keine Migration des phosphorhaltigen Esters ibzw. der Phosphorverbindung) auf Das heißt, das flammwidrige Verhalten des Formstoffes bleibt unabhangig von der Zeit erhalten.

Die mit dieser Flammschutzmaßnahme ausgerüsteten Epoxid-Gleßharze erfüllen die Antorderungen ninsichtlich Flammwidrigkeit, wie sie für die meisten Anwendungen in der Elektrotechnik und Elektronik benötigt werden. Das Gleßharz selbst kann ein beliebiges säure- bzw. anhydrichärtendes System sein. Der saure Ester stellt dabei einen Teil der Härterkomponente dar Er ergibt in Kombination mit ublicherweise verwendeten Hartern und Beschleunigern lagerstablie Mischungen.

Die Verarbeitung derartiger Mischungen ist aufgrund der noch gut handhabbaren Viskositaten mit den bei Gießharzen gebrauchlichen Apparaturen problemios moglich. Ein weiterer Vorteil dieser phosphornaitigen sauren Ester ist ihre beschleunigende Wirkung auf die Polyadditionsreaktion Epoxid-Anhydrid. Chine Einsatz zusatzlicher Beschleuniger lassen sich günstige Kompromisse zwischen Gebrauchsdauer und Härtungsgeschwindigkeit der Gießharze realisieren

Auch der gehärtete Gießharzformstoff weist günstige Eigenschaften auf. Neben der bereits erwähnten chemischen und physikalischen Stabilität zeichnet sich ein aus dem ertindundsdemaßen Gießharz hergestellter Formstoff durch eine erhöhte Flexibilität aus. Im Vergleich zu herkomm ohen Gießharzen, assen sich durch die Erfindung Gießharzformstoffe mit einem breiten mechanischen Eigenschaftsprofil herstellen. Sie sind daher besonders zur Umhüllung mechanisch empfindlicher Teile geeignet. Dies sind inspesondere miniaturisierte eiektrische und elektronische Bau-

elemente.

10

15

30

40

50

Vorteilhafterweise werden Phosphorverbindungen mit Mono- oder Polyhydroxyalkylgruppen mit Mono- und/oder Dianhydriden zum sauren Ester umgesetzt. Die Phoschorverbindungen sind leicht verfügbar und die sauren Ester einfach darstellbar. In einer Ausführungsform der Erfindung wird ein saurer Ester eingesetzt, dessen Phosphorverbindung zwei Hydroxygruppen, besser zwei Hydroxyalkylgruppen aufweist. Somit kann iede Phosphorverbindung zwei Esterbindungen eingehen, wobei ein zumindest zwei Säuregruppen tragender Ester entstent. Auf Grund der beiden Säuregruppen wird der saure Ester bei der Härtungsreaktion des Gießharzes in die Polymerkette eingebunden, wobei sich verbesserte mechanische Eigenschaften des Gießharzformstoffes ergeben.

Die eingesetzten Phosphorverbindungen sind Phosphinoxide und gehorchen der Strukturformel I oder Phosphonate der Strukturformel V wie in Anspruch 1 definiert.

Die sauren Ester dieser Hydroxyphost horverbindungen werden bevorzugt dann in Gießharzen eingesetzt, wenn ein besonders hicher Flammschutz erreicht werden soll

Die folgende Strukturformel II stellt einen sauren Ester dar bei dem eine der Strukturformei i gehorchende erste Phosphorverbindung (mit zwei Hydroxyaikvlgruppen) mit zwei Monoannydriden zu einem zwei Säuregruppen tragenden Produkt (Ester) umgesetzt wurde

bei dem R3 und R4 zum Beispiel im einfachsten Fail Hibedeuten.

Doch nicht nur die Phosphorverbindung ist für die flammwidrigen Eigenschaften eines aus dem erfindungsgemäßen Gießharz hergestellten Formstoffes von Bedeutung, sondern auch das den Ester bildende organische Anhydrid. Weitere Verbesserungen im Flammschutz werden erzielt, wenn das Anhydrid von einer aromatischen Di- oder Tetracarbonsäure abgeleitet ist. Das aromatische Gerüst der Carbonsaure kann dabei ein ein- oder mehrkerniger Aromat sein. Die einfachste Spezies dieser Gruppe von Verbindungen stellt Phthalsaureanhydrid dar. Für dieses spezielle und einige weitere Ausführungsbeispiele ergibt sich als weiterer Vorteil, daß das an sich feste Anhydrid durch Überführung in den sauren Ester einer hydroxyfunktionellen Phosphorverbindung in den flüssigen Zustand überführt wird. Dies erleichtert den Einsatz dieser Annydride in den Harterkomponenten für Gießharze, da bei ausschließlich flüssigen Komponenten eine bessere Mischbarkeit tiel gleichzeitiger niedriger Viskositat erzielt wird.

Weitere Beispiele von aromatischen Anhydrigen, die zur Bildung der erfindungsgemaß verwendeten sauren Ester verwendet werden, sind Benzo:-1,2,4,5-terracarbonsaurediannydrid. Benzophenontetracarbonsaurediannydrid oder Perylen-3.4.9.10-tetracarbonsäure-3.4.9.10-diannydrid. Naphthaiin-1.3-dicarbonsaureannydrid. Benzcesaureannydrid oder Biphenyltetracarbonsäuredianhydrid.

Neben den aromatischen Annydriden werden auch cycloaliphatische laliphatische und olefinische Annydride eingesetzt, wie zum Beispiel Hexanydrophthalsäureannydrid, Methylhexahydrophthalsaureanhydrid, Bernsteinsäureanhydrid. Valeriansaureanhydrid. sovaleriansaureanhydrid. Hexansaureanhydrid. Divalinsaureanhydrid. 5-Norbornen-2.3-dicarbonsaureannydrid. Maieinsaureaiinydrid. 2-Dodecen-1-yl-bernsteinsaureannydrid und Metnyltetrahydrophthalsaureanhydrid

Bei den Gießharzen, die erfindungsgeinaß den sauren Ester einer nydroxyfunkt oneilen Phosphorverbindung enthalten, lassen sich Phosphorgenalte bis c.i. 10 Gewichtsprozent, vorzugsweise aber 2.5 bis 5 Prozent ibezogen auf das gesamte Gießharz) erzielen. Dabei kann die Harterkomponente aus bis zu 100 Prozent saurem Ester bestehen. Wenn die Flammfestigkeit eines Gießharzformstoffes auch nicht zu dessen Phosphorgehalt proportional ist, so bewirkt in der Regel ein honerer Phosphorgehalt eine honere Flammfestigkeit der Formstöffe. Dies kann erfindungsgemaß durch die Zugabe weiteren mit dem Harz reaktionsfahiger phosphomaltiger Komponenten erreicht werden, welche niedermolekularer und somit meist niederviskoser sind und daher die Verarbeitungseigenschaften des Gießharzes positiv beeinflussen. Ein gut geeigneter Vortreter einer solchen weiteren reaktiven Komponente ist das Triglycidylphospnat (TGP). Dieses trifunktionelle Epoxid besitzt sine geringe Viskositat von da. 100 mPas bei Raumtemperatur. laßt sich gut in die Harzmatrix einbinden und kann auf Grund seines höhen Phosphoranteils (11.6 Prozent) auch den Gesamtphosphorgehalt des Gleßharzformstoffes wesentlich ernonen. Dabei wurde festgestellt, daß die wesentliche Flammschutzwirkung vom phosphorhaitigen sauren Ester ausgeht. TGP ist hinsicht ich Flammschutzwirkung deutlich niedriger einzustufen. So ergeben nur mit TGP als Flammschutzmittel ausgestattete Gießharzformstoffe bedeutend niedrigere Flammfestigkeitsklassifizierungen.

Alternativ zum TGP können Diglyciclyionosphonate entsprechend der Strukturformei III eingesetzt werden.

 $R^3 - P \left(-O - CH_2 - CH - CH_2 \right)_2 \qquad (III)$

mit R3 = Alkyl-, Aminoalkyl- oder Arulrest. ? B. also Bis(2.3-Epoxipropyl)pnenyipnospnonat.

Eine weitere Möglichkeit, Phosphor in das Polymernetzwerk einzubauen, bieten phosphorhaltige Anhydride, wie zum Beispiel Triphenylphosphoranylidenbernsteinsaureanhydrid (Struktur IV).

Zusätzlich zu den oben erwähnten reaktiven Phosphorverbindungen konnen natürlich auch noch weitere flammhemmende Additive wie zum Beispiel Aluminiumhydroxid. Magnesiumhydroxid usw. dem Gießharz zugesetzt werden.

Es ist bekannt, daß für einen ausreichenden Flammschutz bei alleinigem Einsatz derartiger Füllstoffe bis 60 Gewichtsprozent Füllstoffanteil im Gießharzformstoff erforderlich sind. Beim erfindungsgemaßen Gießharz genügen bereits Genalte kleiner 20 Prozent.

Im folgenden wird die Erfindung anhand allgemeiner Verfahrensvorschriften und eines konkreten Ausführungsbeispiels näher erläutert

Herstellung der sauren Ester:

15

35

40

50

55

Die phosphorhaltigen sauren Ester werden bei Reaktionstemperaturen von 90 bis 120°C durch Umsetzen der hydroxyfunktionellen Phosphorverbindungen mit den entsprechenden Anhydriden erhalten. Die Reaktion kann zum Beispiel durch Infrarotspektroskopie i Abnahme der Anhydrid-Bande) und durch Bestimmung der jeweiligen Saurezahl verfolgt werden. Nach zwei bis führ Stunden ist die Reaktion beendet. Nach dieser allgemeinen Vorschrift werden zum Beispiel verschiedene saure Ester der folgenden phosphororganischen Verbindungen hergesteilt.

Diethyl-N.N-bis(2-hydroxyethyl)aminomethylohosphonat seki-Butyl-bis-(2-hydroxyethyl)-phosphinoxid BPO) oder G-Hydroxyethanphosphonsäuredimethylesier

Beispiele für damit umgesetzte Anhydride sind

Hexahydrophthalsaureanhydrid (HHP 3A): Bernsteinsaureanhydrid (BSA) oder Phthalsaureanhydrid (PSA).

Herstellung von Triglycidylphosphat TGP

Ausgangsprodukte für die Herstellung von TGP sind Phosphoryichlorid und Givoidol, die entsprechend folgender Reaktionsgleichung 1 zum TGP unter Absibaltung von Chiorwasserstoff zum TGP reagieren:

TGP wird in hoher Ausbeute und reiner Form (Chloridgenait <10 ppm) auf einfache Weise ernalten

1 Ausführungsbeispieit

5

10

20

30

35

50

Durch Veresterung des Phosphinoxids BPO mit Phthalsaureanhydr om Molverhaltnis 1/2 wird ein saurer Ester hergestellt. 39 Masseteile dieses Esters werden mit 100 Masseteilen eines Bisphenoi-A-Digiycidylethers (Epoxidwert 0.52 Mol/100g), 23 Masseteilen des Annydrids HHPSA und 45 Masseteilen des Füllstoffes Aluminiumhydroxid bei 80°, gemischt Nach Entgasung wird in eine entisprechende Gießform gefüllt dann zwei Stunden bei 110°C und schließlich zwei Stunden bei 150°C genärtet.

Mit diesem Gießharz werden genormte Prüfstäbe hergesteilt und der Flammschutzprüfung gemäß der Underwriters Laboratories UL94V0 unterworfen. Der erfindungsgemäße Gießharzformstoff erfüllt obige Flammfestigkeitsspezifikation bis zu einer Probendicke von 1.6 mm.

Die angegebenen Ausgangsverbindurigen für ein erfindungsgemaßes Gießharz können naturgemaß nur einen Teil des Erfindungsgedankens abdecken. Mit den angegebenen Voraussetzungen kann eine Vielzahl weiterer saurer Ester hergesteilt werden, die mit beliebigen Epoxidharzen flammwidrige Gießharzformstoffe ergeben. Der chemische Einbau der sauren Ester in die Harzmatrix des Gießharzformstoffes zeigt keinen nachteiligen Einfluß auf die übrigen physikalisch/chemischen Eigenschaften dies Formstoffes.

Weitere vorteilhafte Merkmale des Gießnarzformstoffes sind die gute Hydrolysepestandigkeit, die E-Korrosionsarmut und die breite Variabilität bei der Einstellung des mechanischen Eigenschaftsprofils. Der Gießharzformstoff eignet sich deshalb hervorragend zur Umhüllung. Einbettung Abdeckung usw. von elektrischen und elektronischen Bauelementen

2. Ausführungsbeispiel

Bernsteinsäureannydrid (BSA) und das Phosphinoxid BPO werden im Moivernaltnis 2. 1 bei 110°C zum sauren Ester umgesetzt. 45.8 Masseteile dieses Eisters werden dann mit 53.3 Masseteilen eines Bisphenoi-A-Diglycidylethers (Epoxidwert 0.52 Moi/100 g). 7.1 Masseteile des Anhydrids HHPSA und 18.3 Masseteile des Füllstoffes Aluminiumhydroxid bei 80°C gemischt. Die Harzformülierung weist nach 5 Minuten Mischen und Entgasen bei 80°C eine Viskosität von 640 mPas und eine Gebrauchsdauer von 25 Minuten auf

Nach Füllen einer entsprechenden Gießform mit dem Gießharz wird dann 2 Stunden bei 110°C und 2 Stunden bei 150°C genartet.

Der erfindungsgemaße Gießharzformstoff erfullt die UL94V0Flammtestigkeitsspezifikation bis zu einer Probendicke von 1.6 mm

Ausführungsbeispiel

Durch Abmischen bei 80°C und 5-minütigem Führen und Entgasen von 21.0 Masseteilen eines Bisphenol-A-Trigiydidylethers (Epoxidwert 1.0 Mol/100 3). 10.5 Masseteilen eines Bisphenol-A-Digiydidylethers (Epoxidwert 0.52 Mol/100 g). 0.3 Masseteilen des Beschleur igers 1-Dyanoethyl-Zonenvillmidazol. 21.1 Masseteilen des Fuilstoffes Aluminiumhydroxid. 52.6 Masseteilen des saullen Esters hergesteilt durch Veresterung des Phosphinoxids BPC mit Bernsteinsäureanhydrid im Verhältnis 1... 2 und anschließendes Einfüllen in eine entsprechende Gießform werden nach dem Ausnarten(2 Stunden bei 110°C und 2 Stunden bei 150°C) Prüfstabe nergesteilt.

Diese Prüfstabe erfüllen gemaß der Underwriters Laboratories die Flammschutzprüfung nach UL94V0 bis zu einer Probendicke von 0.8 mm.

4 Austührungsbeisbiei

Durch Veresterung des Phosphinoxidis BPC mit Maleinsaureannydrid im Molverhaltnis 1, 2 wird bei 90°C ein saurer Ester hergestellt. 36 2 Massetelle dieses Esters werden mit 100.0 Massetellen eines niederviskosen Bisphenols-Digiyoldylethers (Epoxidwert 0.615 Mol/100 g), 26 6 Massetellen des Anhydrids HHPSA und 53.2 Massetellen des Füllstoffes Aluminiumhydroxid bei 60°C gemischt.

Dieses Gießharz weist nach 5 Minuten Ruhren und Entgasen ausgezeichnete Verarbeitungseigenschaften auf. Erhalten wird bei 60°C eine Viskosität von 1480 mPas mit einer Gebrauchsgauer das heißt Verdoppelung der Aus-

gangsvikosität, von 28 Minuten. Das sehr jut zu verarbeitende Gießharz wird in eine entsprechende Gießform gefüllt und dann 2 Stunden bei 110°C und schließlich 2 Stunden bei 150°C gehärtet.

Ausgehärtete Probekörper zeigen sehr gute chemische Formstoffeigenschaften, wie bestandene E-Korrosionsprüfung nach DIN 53489, sehr geringe Wasseraufnahme- und sehr gute Hydrolysebestandigkeitswerte.

Dieser erfindungsgemäße Gießharzformstoff erfüllt die UL94V0Flammfestigkeitsspezifikation gemaß der Underwriters Laboratories bis zu einer Probendicke von 1 6 mm

5. Ausführungsbeispiel

5

10

20

25

30

35

40

45

50

Durch Abmischen bei 60°C und 5-mir ütigem Rühren und Entgasen von 100.0 Masseteilen eines Bisphenol-A-Triglyciaylethers (Epoxidwert 1.0 Mol/100 g). 100.0 Masseteilen eines Propanphosphonsaurediglyciaylesters (Epoxidwert 0.81 Mol/100 g), 129.8 Masseteilen des Füllstoffes Aluminiumnydroxid 107.5 Masseteilen des Anhydrids HHPSA und 212.0 Masseteilen des sauren Esters wie im Ausführungsbeisbiel 4 beschrieben werden Gießharze erhalten, die bei 60°C eine Viskosität von 800 mPas aufweisen. Die Gebrauchsdauer, also Verdoppelung der ursprünglichen Viskosität beträgt 22 Minuten. Erst nach 37 Minuten bei 60°C werden 3000 moas erreicht. Dieses sehr gut verarbeitbare Gießharz wird 2 Stunden bei 110°C und 2 Stunden bei 150°C genartet.

Genormte Prüfsiabe zeigen ausgezeichnete flammschutzhemmende Eigenschaften. Sie erfüllen die UL94V0-Flammschutzspezifikation sogar bis zu einer Probendicke von 3.3 mm.

6 Ausführungspeispiel

Die im Ausführungsbeispiel 5 beschriebene Harzformulierung, jedoch ohne Füllstoff Aluminiumhydroxid, zeigt noch günstigere Verarbeitungseigenschaften und ebenfalls ausgezeichnetes Frammschutzverhalten.

Der erfindunglsgemäße Gießharzform stoff, dessen Prüfstabe bei 2 Stunden 110°C und 2 Stunden 150°C ausgehärtet werden, besteht also ohne Füllstoff die Flammschotzprüfung gemäß der Underwriters Laboratories UI 94V0 bis zu einer Propendicke von 1,6 mm

Wertung der besten Gießharzmischung (Formulierung)

Als besonders vorteilhafte Gießharzmischung hat sich die in Beispiel 4 aufgeführte erwiesen da der erfindungsgemäße Vorteil in erster Linie in den sehr guten Verarbeitungseigenschaften (Gießharz laßt sich leicht und problemlos verarbeiten) bei gleichzeitig guten chemischen Formstoffeigenschaften wie bestandener E-Korrosion nach DIN 53489, geringe Wasseraufnahme, ausgezeichnete Hydrolysebestandigkeit und nicht zuletzt der guten Flammschutzwirkung (halogenfrei) liegt.

Noch günstigere Verarbeitungseigens, hatten lassen sich erzielen, wenn wie in Beispiel 5 ein sehr niederviskoses phosphomaltiges Epoxid, das gleichzeitig als "Verdünner" bzw. "zusatz" cher Flammschutz" eingesetzt wird.

Patentansprüche

1. Gießharz, insbesondere zur flammwichigen Umnüllung von elektrischen und elektronischen Bauelementen, mit einer Epoxidkomponente und einer Härterkomponente bei dem die Harterkomponente den sauren Ester einer ersten Phosnorverbindung mit einem erganischen Anhydrid umfaßt, wobei die erste Phosnorverbindung.

 $\mathbb{R} \xrightarrow{\mathbb{R}} \mathbb{R} \xrightarrow{\mathbb{R}} \mathbb{R}$

(V:
$$\mathbb{R}^2 - (CH_2^{-1}n^4 - \mathbb{P} \underbrace{\begin{array}{c} 0 - \mathbb{R}^1 \\ 0 - \mathbb{R}^2 \end{array}}_{\text{or } \mathbb{R}^2}$$

wober R eine Alkyl-. Aryl- oder Hydroxyalkylgruppe mit 1 bis 10 C-Atomen darstellt und n eine ganze Zahl mit $1 \le n \le 6$ ist, $1 \le n' \le 4$ ist, \mathbb{R}^1 gleich Alkyl und \mathbb{R}^2 Hydroxyalkyl oder Hydroxyalkylamino ist,

- zumindest eine Hydroxyalkylgruppe aufweist

und wobei die Esterbildung über die Hydroxyalkylgruppe erfolgt st.

- 2. Gießharz nach Anspruch 1. bei dem die erste Phosphorverbindung mindestens zwei Hydroxyalkylgruppen autweist.
- 3. Gießharz nach einem der Ansprüche : oder 2 bei dem das organische Annydrid ein Bromatisches Annydrid ist
 - Gießharz nach einem der Ansprüche 1 bis 3.
 bei dem das organische Annydrid von einer aromatischen Di- oder Tetracarbonsaure abgeleitet ist.
- 25 5. Gießharz nach einem der Ansprüche in bis 4. In dem ein weiterer reaktiver phosphoi haltiger Zusatz enthalten ist.
- 6. Gießharz nach Anspruch 5.
 bei dem der weitere Zusatz ausgewählt ist aus Trigiyckrylphoshat und einem Diglycklyipnospnonat der allgemeinen
 30 Struktur III:

$$R^3 = P + (CCH_2 - CH - CH_2)$$
 III

- Gleßharz nach einem der Anspruche i bis 6 weiches außerdem Füllstoffe enthalt
- Gleßharz nach Anspruch 7
 welches bis 20 Gewichtsprozent Füllsroff enthalt, welche ausgewahlt sind aus Aluminiumhydroxid und Magnesiumnydroxid
- 45 9. Verwendung des Gießharzes nach einem der vorangehenden Ansprüche zur Umhüllung. Abdeckung oder Einbettung von elektronischen Bauelementen

Claims

5

10

15

35

40

- 1. Casting resin. In particular for flame-retargant enveloping of electrical and electronic components, having an epoxide component and a hardener component in which the hardener component comprises the acid ester of a first phosphorus compound with an organic anhydride, the first phosphorus compound
- being chosen from the group consisting of phosphonates of the general structure V and of phosphine oxides
 of the general structure I.

$$(I) \qquad R \xrightarrow{p} \left(\frac{(CH_2-)_n}{R} \right)$$

(V)
$$\mathbb{R}^2 - (CH_2 -)_n \cdot - \mathbb{P} = 0 - \mathbb{R}^1$$

wherein R is an alkyl, aryl or hydroxyalkyl group having 1 to 10 C atoms and n is an integer, where $1 \le n \le 6$, $1 \le n' \le 4$, R^1 is alkyl and R^2 is hydroxyalkyl or hydroxyalkylamino

- containing at least one hydroxyalkyl group, and the ester formation taking place via the hydroxyalkyl group.
- 2. Casting resin according to Claim 1, in which the first phosphorus compound contains at least two hydroxyalkyl groups.
- 25 3. Casting resin according to one of Claims 1 or 2. in which the organic annualide is an aromatic anhydride.
 - 4. Casting resin according to one of Claims 1 to 3, in which the organic anhydride is derived from an aromatic di- or tetracarboxylic acid
- 30 5. Casting resin according to one of Claims 1 to 4, which comprises a further reactive phosphorus containing additive.
 - 6. Casting resin according to Claim 5. in which the further additive is chosen from the group consisting of triglycidyl phosphate and a diglycidyl phosphorate of the general structure till:

$$R^3 - P - (OCH_2 - CH - CH_2)_2$$
 III

- 40 7. Casting resin according to one of Claims 1 to 6, which furthermore comprises tillers
 - 8. Casting resin according to Claim 7, which comprises up to 20% by weight of fillers which are chosen from the group consisting of aluminium hydroxide and magnesium hydroxide.
- Use of the casting resin according to one of the preceding claims for enveloping, covering or embedding electronic components.

Revendications

5

10

15

20

35

- 1. Résine de coulée, en particulier pour le revêtement ignifuge d'éléments de structure electriques et electroniques, avec un composant époxyde et un composant durcissant, dans laquelle le composant durcissant englobe l'ester acide d'un premier compose du phosphore avec un annydride organique, ou le premier compose du phosphore.
- est choisi parmi les phosphonates de structure genérale V. et parmi les phosphineoxydes de structure générale

$$R \longrightarrow P \qquad (CH_2-)_nOH$$

$$R^2 - (CH_2 -)n' - P$$
 $O - R^1$
 $O - R^1$
 $O - R^1$

où R représente un radical alkyle aryle ou nydroxyalkyle avec 1 a 10 atomes C et n est un nombre entier avec $1 \le n \le 6$, $1 \le n' \le 4$. R1 egale alkyle et R2 est hydroxyalkyle ou hydroxyalkylamino.

- présente au moins un radical hydroxyalkyle.

et où la formation de l'ester se fait par le radical hydroxyaikyle

- 2. Résine de coulée suivant la revendication 1 dans laquelle le premier composé du phosphore présente au moins deux radicaux hydroxyalkyle.
- 3. Résine de coulée suivant l'une quelconque des revendications 1 et 2, dans laqueile l'anhydride organique est un annydride aromatique
- 4. Résine de coulée suivant l'une quelconque des revendications 1 à 3, dans laquelle l'annydride organique dérive d'un acide di- ou tétracarboxylique aromatique.
 - 5. Résine de coulée suivant l'une quelconque des revendications 1 à 4 laquelle contient un autre additif réactif, contenant du phosphore.
- 35 6. Résine de coulée suivant la revendication 5, dans laquelle d'autre additif est choisi parmi le phosphate de triglycidyle et un phosphonate de digiyoridyle de structure generale ...

- 45 7. Résine de coulée suivant l'une quelconque des revendications 1 à 6, laquelle contient également une charge.
 - 8. Résine de coulée suivant la revendication 7 la aquelle contient jusqu'à 20% en poids de charge, celle-ci étant choisie parmi l'hydroxyde d'aiuminium et l'hydroxyde de magnesium.
- 9. Utilisation de la résine de coulee suivant l'une quelconque des revendications precedentes, pour le revetement,
 l'enrobage ou la couverture d'éléments de structure electroniques

40

5

10

15

20